

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/62376 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 13/02,
A61K 7/00, C11D 17/00, D06M 23/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01887

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Februar 2001 (20.02.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 08 306.4 23. Februar 2000 (23.02.2000) DE
100 08 307.2 23. Februar 2000 (23.02.2000) DE
100 08 305.6 23. Februar 2000 (23.02.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder. (nur für US): EISFELD, Wolf
[DE/DE]; Am Mönchgraben 4, 40597 Düsseldorf (DE).

KRUPP, Ute [DE/DE]; Eduard-Lucas-Strasse . 26a,
45131 Essen (DE). LOSSACK, Annett [DE/DE];
Leo-Baeck-Strasse 34, 40595 Düsseldorf (DE). SCHEI-
DGEN, Arndt [DE/DE]; Abteistrasse 12, 45239 Essen
(DE). BRAUN, Verena [DE/DE]; Itterstrasse 42, 40589
Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,
UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROCAPSULES AND/OR NANOCAPSULES

(54) Bezeichnung: MIKRO- UND/ODER NANOKAPSELN

(57) Abstract: The invention relates to microcapsules and/or nanocapsules, whose surfaces have positive charges, exhibit a specific affinity to substrates such as textiles, hair or skin so that, even after having been treated with water, at least up to a certain portion thereof remains on these substrates. The inventive capsules can be diversely used, in particular, in washing and cleaning agents as well as in cosmetics.

(57) Zusammenfassung: Mikro- und/oder Nanokapseln, deren Oberfläche positive Ladungen aufweisen, zeigen eine spezifische Substantivität gegenüber Substraten, wie Textilien, Haare oder Haut, so daß sie auch nach der Behandlung mit Wasser zumindest bis zu einem gewissen Teil auf diesen Substraten verbleiben. Sie lassen sich insbesondere in Wasch- oder Reinigungsmitteln, aber auch in der Kosmetik vielfältig einsetzen.

WO 01/62376 A1

Mikro- und/oder Nanokapseln

Die vorliegende Erfindung betrifft Kapseln im Mikro- oder Nanogrößenbereich, deren Oberfläche kationische Ladungen aufweist, ein Verfahren zur Herstellung dieser Kapseln sowie die Verwendung der Kapseln in Wasch- oder Reinigungsmitteln und in kosmetischen Produkten.

Mikro- bzw. Nanokapseln sind Pulver bzw. Teilchen, die aus einem Kern und einem den Kern umgebenden Wandmaterial bestehen, worin der Kern ein fester, flüssiger oder gasförmiger Stoff ist, der von dem festen, in der Regel polymeren, Wandmaterial umhüllt ist. Sie können massiv sein, d.h. aus einem einzigen Material bestehen. Mikrokapseln weisen im Durchschnitt einen Durchmesser von 1 bis 1000 μm auf, während der Durchmesser der Nanokapseln zwischen 1 und 1000 nm bzw. zur Abgrenzung zwischen Mikro- und Nanokapsel zwischen 1 und nahezu 1000 nm liegt.

Mikro- und Nanokapseln werden insbesondere bei Arzneimitteln eingesetzt, z.B. zur Überführung von flüssigen, insbesondere auch von flüchtigen Verbindungen, in feste, freifließende Pulver, aber auch zur Stabilitätserhöhung der Wirkstoffe, zur Retardierung von Wirkstoffen, zum organspezifischen Transport der Wirkstoffe, zur Geschmacksüberdeckung wie auch zur Vermeidung von Unverträglichkeiten mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen. Ein weiteres Einsatzgebiet von Mikrokapseln ist die Herstellung von kohlefreien Reaktivdurschreibpapieren.

Durch die Auswahl der Kapsel- oder Wandmaterialien, wie natürlichen oder synthetischen Polymeren, kann die Wandung dicht, permeabel oder semipermeabel gestaltet werden. Somit ergibt sich eine Fülle von Möglichkeiten, die eingekapselte Substanz gesteuert freizusetzen, z.B. durch Zerstören der Hülle oder durch Permeation oder auch durch chemische Reaktionen, die im Inneren der Kapseln ablaufen können.

Die Zerstörung des Kapselmateri- als, d.h. der Wandung, kann mechanisch von außen erfolgen und auch durch Erhitzen über den Siedepunkt des Kernmaterials von innen. Ferner können die Inhaltsstoffe durch Auflösen, Schmelzen oder Verbrennen des Wandmaterials freigesetzt werden.

Die Freisetzung des Kernmaterials über semipermeable Kapselwände kann z.B. durch Erhöhung des osmotischen Drucks im Inneren der Kapsel erfolgen, oder, wenn die Kapselwand für das Kernmaterial durchlässig ist, so tritt es langsam durch die Kapselwand hindurch und wird freigesetzt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß die Kapselwand ihre Eigenschaften durch Verändern der sie umgebenden Phase (Wechsel von Luft zu Wasser, Änderung des pH-Wertes, etc.) semipermeabel wird und die Freisetzung des Kernmaterials wie zuvor beschrieben erfolgen kann.

Pflegekomponenten und auch Duftstoffe, die in Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie in kosmetischen Produkten zur Reinigung und/oder zur Pflege des menschlichen Körpers enthalten sind, werden in der Regel nach der entsprechenden Behandlung wieder ausgespült. Dies betrifft im Bereich der kosmetischen Produkte insbesondere die sogenannten Rinse-off-Produkte. Im allgemeinen existieren nur geringe Bindungskräfte zwischen der Substratoberfläche (Textilfaser, Haut, Haarfaser) und den Mikro- bzw. Nanokapseln.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Kapseln im Mikro- und/oder Nanobereich zur Verfügung zu stellen, die eine solche Oberfläche aufweisen, daß sie eine spezifische Substantivität gegenüber Substraten, insbesondere an textilen Oberflächen, Haut oder Haar zeigen, so daß sie auch nach der Behandlung mit Wasser zumindest bis zu einem gewissen Teil auf diesen Substraten verbleiben.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß, wenn die Oberfläche von Kapseln der genannten Größenordnung kationische Ladungen aufweist, diese aufgrund der Ladungsverhältnisse eine sehr gute Substantivität gegenüber Substraten wie Textilien, Haut und Keratinfasern, wie Haaren und Wolle, aufweisen, so daß sie auch nach der Behandlung, d.h. nach der Textilwäsche, Körperpflege beziehungsweise Haarwäsche etc. auf dem entsprechenden Substrat verbleiben. Der Freisetzungsmechanismus kann dann durch Druck, wie Rubbeln etc., oder durch Hitze, wie durch das Wasch- oder Duschwasser, beim Kämmen der Haare, beim Haartrocknen z.B. durch den Fön und bei der Textilbehandlung z.B. durch das Bügeleisen oder im Wäschetrockner, erfolgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß Kapseln im Mikro- und/oder Nanogrößenbereich, deren Oberfläche positive Ladungen aufweist.

Die erfindungsgemäßen Kapseln weisen vorzugsweise eine Teilchengröße im Nanobereich auf, insbesondere von 10 nm bis nahezu 1000 nm. Damit haben sie eine solche Größe, daß sie vom Anwender kaum beziehungsweise gar nicht wahrgenommen werden. Die Kapseln eignen sich insbesondere zum Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie in kosmetischen Produkten, zum Beispiel Hautpflegemitteln und Haarpflegemitteln.

Bevorzugte Mikrokapseln, die vor allem in Wasch- oder Reinigungsmitteln einschließlich der Textilmachbehandlungsmittel wie Weichspülern vorteilhafterweise eingesetzt werden, weisen Teilchengrößen im Bereich von 1 bis 60 µm, vorzugsweise 1,5 bis 40 µm und insbesondere von 2 bis 30 µm auf.

Mikrokapseln, insbesondere solche mit einer Teilchengröße von 100 bis 1000 µm, sind bereits mit bloßem Auge sichtbar. Sie werden vorzugsweise immer dann eingearbeitet werden, wenn den erfindungsgemäßen Mitteln ästhetische und optische Effekte verliehen werden sollen.

Auch Mischungen aus Mikro- und Nanokapseln, also im Bereich von 1 nm bis 1000 µm können eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt sind dabei solche, welche einen Teilchengrößenbereich von 10 nm bis 1000 µm abdecken.

Die Kapseln können aus einem Wand- und Kernmaterial aufgebaut sein, wobei das Kernmaterial eine verkapselte Substanz, z. B. einen Wirkstoff, enthält. Die Kapseln können aber auch massiv oder kompakt sein, wobei diese Begriffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit gleicher Bedeutung angewendet werden, bzw. der Kern enthält keine aktive Komponente, ist also ein Hohlkörper, wobei in diesem Fall das Kapselmateriale (Wandmaterial) einen Aktivstoff enthält bzw. daraus besteht. In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung beträgt das Massenverhältnis Kern:Wand zwischen 99,9:0,1 und 2:1, vorzugsweise zwischen 95:5 und 70:30, insbesondere zwischen 90:10 und 75:25.

Enthalten die erfindungsgemäßen Kapseln freizusetzende Inhaltsstoffe, so erfolgt die Freisetzung dieser Inhaltsstoffe vorzugsweise mechanisch, z. B. durch Druck oder durch Temperaturerhöhung.

Werden die erfindungsgemäßen Kapseln in Textilwaschmitteln eingesetzt, so kann die Freisetzung durch Druck beim Tragen der Textilien oder auch, wenn die Textilien z.B.

Handtücher etc. sind, beim Benutzen dieser erfolgen. Die Freisetzung durch Temperaturerhöhung kann beispielsweise im Wäschetrockner oder beim Bügeln geschehen, wo die Kapseln aufgeschmolzen werden beziehungsweise die verkapselten Substanzen einen entsprechend hohen Dampfdruck aufweisen und die Kapseln aufplatzen.

Es ist auch möglich, in das Wandmaterial photokatalytisch aktive Materialien einzuarbeiten, die durch Lichteinwirkung das Wandmaterial langsam zerstören, so daß die verkapselten Inhaltsstoffe freigesetzt werden.

Weitere Freisetzungsmechanismen sind pH-Sprung und elektrolytische Freisetzung.

Bei einer ggf. sprunghaften Änderung des pH-Werts der Umgebung der Kapseln erfolgt ein Auflösen des Kapselwandmaterials und die Freisetzung der Aktivsubstanz. Dieser Sprung geschieht z. B. beim Mischen von sauren oder alkalischen Wasch- bzw. Reinigungsmitteln in Wasser. So können z. B. mit der Wasch- bzw. Reinigungsmittelzusammensetzung unverträgliche Aktivsubstanzen abgeschirmt transportiert werden und in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte aktiviert werden und wirken.

Eine elektrolytische Freisetzung wird durch einen Sprung in der Ionenkonzentration der Umgebung der Kapseln verursacht. Auch diese Änderung tritt z. B. beim Mischen einer Wasch- bzw. Reinigungsmittelzusammensetzung mit relativ hohem Ionengehalt mit Wasser auf. Das Kapselwandmaterial löst sich bei diesem Sprung auf oder die Aktivsubstanz wird durch Osmose durch das (semipermeable bzw. gesprengte) Kapselwandmaterial freigesetzt.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Kapseln in Hautpflegemitteln oder in Haarpflegemitteln kann die Freisetzung ebenfalls durch Druck, wie durch Reiben oder Rubbeln auf der Haut beziehungsweise auf dem Haar oder beim Kämmen, oder durch Erwärmen, z.B. durch die Temperatur des Duschwassers, beim Trocknen der Haare mittels Haartrockner, erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Wandmaterial der erfindungsgemäßen Kapseln semipermeabel, d.h. das Kernmaterial kann z.B. durch Wärme, also erhöhten Dampfdruck, durch das semipermeable Wandmaterial hindurchtreten und so freigesetzt werden.

Die positive Ladung auf der Oberfläche der Kapseln kann entweder im Kapselmateri-
selbst begründet sein oder nachträglich aufgebracht werden. So kann das Kapselmateri-
als beispielsweise ganz oder teilweise aus einem kationischen Polymer oder einem entspre-
chend modifizierten Polymer bestehen. In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden
Erfindung kann die Kapseloberfläche mit kationischen Verbindungen beschichtet werden.
Die Beschichtung mit kationischen Verbindungen kann in einfacher Weise, z.B. durch
Aufsprühen von Lösungen oder Suspensionen der Verbindungen oder Eintauchen der
Kapseln in Lösungen oder Suspensionen dieser Verbindungen erfolgen.

Das Kapselmateri-
al, im folgenden auch Wandmateri-
al genannt, der erfindungsgemäßen
Mikro- und/oder Nanokapseln kann ein beliebiges, zur Herstellung von derartigen Kapseln
geeignetes Materi-
al sein, so z.B. aus natürlichen oder synthetischen Polymeren bestehen.
Beispiele für derartige Polymere sind polymere Polysaccharide, wie Agarose oder Cellu-
lose, Chitin, Chitosan, Proteine, wie Gelatine, Gummi arabicum, Ethylcellulose, Methyl-
cellulose, Carboxymethylethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Celluloseacetat, Polya-
mide, Polycyanacrylate, Polylactide, Polyglycolide, Polyanilin, Polypyrrol, Polyvinylpyrroli-
don, Polystyrol, Polyvinylalkohol, Copolymere aus Polystyrol und Maleinsäureanhydrid,
Epoxidharze, Polyethylenimine, Copolymere aus Styrol und Methylmethacrylat, Polyacry-
late und Polymethacrylate, Polycarbonate, Polyester, Silikone, Gemische aus Gelatine
und Wasserglas, Gelatine und Polyphosphat, Celluloseacetat und Phthalat, Gelatine und
Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, Celluloseacetatbutyrat so-
wie beliebige Gemische der voranstehenden, die kationische Gruppen aufweisen können.

Ebenso ist es möglich, daß das Wandmateri-
al aus Stärke oder Stärkederivaten besteht.
Diese sind besonders bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Kapseln im Mikro-
und/oder Nanogrößenbereich in Waschmitteln eingesetzt werden. Bei einer dem Wasch-
gang nachgeschalteten thermischen Kapselöffnung, beispielsweise beim Bügeln, können
sie zur Appretur bzw. der Härtung von Textilien beitragen.

Das Wandmateri-
al kann gegebenenfalls vernetzt sein. Übliche Vernetzer sind Glutaralde-
hyd, Harnstoff/Formaldehydharze, Tanninverbindungen, wie Tanninsäure, und deren Ge-
mische.

Das Wandmateri-
al sollte eine solche Festigkeit und thermische Stabilität aufweisen, daß
die Kapsel unter Lagerbedingungen nicht zerstört wird, aber eine mechanische Freiset-

zung der verkapselten Substanzen unter leichter Druckeinwirkung oder eine thermische Freisetzung bei Temperaturen von 35 bis 220°C ermöglicht wird.

Die verkapselten Substanzen, im folgenden auch Kernmaterial genannt, können aus beliebigen, festen, flüssigen oder gasförmigen Materialien bestehen, die in verkapselter Form in entsprechende Produkte eingearbeitet werden sollen. Vorzugsweise werden als Kernmaterialien Duftstoffe, wie Parfümöle, oder bei dem jeweiligen Einsatzgebiet pflegend wirkende Substanzen verwendet, wie Weichspüler, Appreturmittel, usw. Es können auch Textilhilfsmittel, wie Komponenten zur Textilausrüstung und -veredelung, wie Imprägniermittel, Appretur (z. B. Stärkederivate zum Härten von Textilien), Avivagemittel, Komponenten für die Pflegeleichtausrüstung, Griffvarioren und Soil-Release-Ausrüstung, (z. B. Terephthalate, Fluorverbindungen), Antistatika, antimikrobielle und fungizide Mittel (z. B. quartäre Ammoniumverbindungen bzw. als antimikrobiell bzw. fungizid bekannte Alkohole, Säuren etc.), Geruchsabsorber (wie Zinkricinoleat oder ähnliche bekannte Verbindungen, Cyclodextrine etc.), Bügelhilfsmittel (wie Siliconöle, Siliconquats, Polymere wie Polyethylen etc.), hautpflegende Substanzen (natürliche Substanzen oder der Extrakte zur Hautpflege, Rückfetter, Hautschutz etc.), Vorbehandlungsmittel für die nächste Wäsche, die als Depot in den Kapseln enthalten sind, Knitterschutzmittel usw. als Kernmaterial eingesetzt werden. Hierbei ist eine Freisetzung der Wirkstoffe nach dem Spülgang bevorzugt.

Des Weiteren können auch Substanzen, deren direkter Kontakt mit dem Wasch- oder Reinigungsmittel bei der Lagerung unerwünscht ist, die aber bei der Anwendung (z. B. im Wasch-/Spülgang) freigesetzt werden sollen, im Kern der Kapseln enthalten sein. Hierzu zählen z. B. Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, anorganische Salze (z. B. als Gelbrecher zur verbesserten Einspülbarkeit von hochviskosen oder gel förmigen Flüssigformulierungen), Lösungsmittel, Farbauffrischer, Farbstoffe/Pigmente/Perlglanz, Soil-release-Verbindungen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber.

Für eine genauere Beschreibung der einzelnen Wirkstoffe wird auch auf die Beschreibung weiter unten (Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln) verwiesen.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral (Geranial), Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal. Zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und α -Pinen. Als Duftstoff kann auch Eucalyptol (1,8-Cineol) eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatellersalbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Eukalyptusöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Außerdem können als Riechstoffe Nitrile, Sulfide, Oxime, Acetale, Ketale, Säuren, Schiff'sche Basen, heterocyclische Stickstoffverbindungen wie Indol und Chinolin, Pyrazine, Amine wie Anthanilate, Amide, halogenorganische Verbindungen wie Roseacetat, nitrierte Verbindungen wie Nitromoschus, heterocyclische Schwefelverbindungen wie Thiazole und heterocyclische Sauerstoffverbindungen wie Epoxide, die alle dem Fachmann als mögliche Riechstoffe bekannt sind, eingesetzt werden.

Es kann vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

Im Hinblick auf die Stabilität der Kapseln hat sich sich als vorteilhaft erwiesen, relativ unpolare Parfümöle einzusetzen. Bevorzugt sind daher in einer Ausführungsform der Erfindung Parfümöle, die einen C log P-Wert von größer als 2, insbesondere von größer als 3 aufweisen.

Beispiele für pflegende Komponenten sind Vitamine und Provitamine, wie Vitamin A, Vitamin C, Vitamin E (α -Tocopherol), Vitamin F (Polyen-Fettsäuren), Panthenol (Provitamin B5), Betakarotin (Provitamin A) und deren Derivate (z. B. Ester wie Stearylascorbat), Pflanzenextrakte, Biopolymere, Antischuppenmittel, UV-Schutzmittel, Emollients (kosmetische Öle), Silikonöle, Conditioner, Glycerin, Polymere für Festigungseffekte beim Haar, kationische Polymere, Komponenten zur Textilausrüstung und -veredelung, wie Imprägniermittel, Appretur, Avivagemittel, Komponenten für die Pflegeleichtausrüstung, Griffvarioren und Soil-Release-Ausrüstung, Antistatika, antimikrobielle und fungizide Mittel usw. und beliebige weitere Komponenten, die eine pflegende Wirkung auf Textilien, Haut und Haare haben und sich in Kapseln einarbeiten lassen. Im Falle von kosmetischen Anwendungen sind als pflegende Komponenten Tocopherole und deren lipidlösliche Derivate bevorzugt. Geeignete Tocopherole sind z.B. die natürlichen Tocopherole und deren Gemische sowie synthetische Tocopherole. Geeignete Derivate sind z.B. Tocopherolacetat, Tocopherolnicotinat, Tocopherolascorbat, Tocopherylretinoat, Tocopherylsuccinat, Tocopheryllinoleat oder Tocopherylbenzoat.

Die Herstellung der Kapseln kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wie durch Phasentrennverfahren, mechanisch-physikalische Verfahren oder Polymerisationsverfahren, wie Suspensions- und Emulsionspolymerisation, Inverse Suspensionspolymerisation, Micellenpolymerisation, Grenzflächen-Polymerisationsverfahren, Grenzflächen-Ablagerung, in-situ-Polymerisation, Verdampfung von Lösungsmitteln aus Emulsionen, Suspensionsvernetzung, Bildung von Hydrogelen, Vernetzung in Lösung/Suspension, Systeme von Liposomen und in molekularem Maßstab, wobei Phasentrennverfahren, auch Koazervation genannt, besonders bevorzugt ist.

Koazervation bedeutet, daß ein gelöstes Polymer in eine polymerreiche, noch lösungsmittelhaltige Phase mittels Desolvatation, z. B. durch pH-Änderung, Temperaturänderung, Aussalzen, Änderung der Ionenstärke, Zusatz von Komplexbildnern (Komplexbildnern), Zusatz von Nichtlösungsmitteln, überführt wird. Das Koazervat lagert sich an der

Grenzfläche des zu verkapselnden Materials unter Ausbildung einer zusammenhängenden Kapselwand an und wird durch Trocknung oder Polymerisation verfestigt.

Physikalische Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikro- bzw. Nanokapseln sind Sprühtrocknung, Wirbelschichtverfahren, oder Extrusionsverfahren (Coextrusion), Schmelzvertropfung bzw. Verprillung (Brace-Verfahren), Sprühgefriertrocknung.

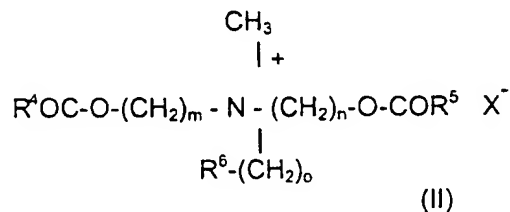
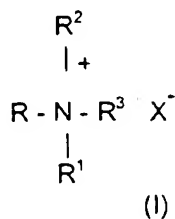
In den genannten Grenzflächen-Polymerisationsverfahren erfolgt die Wandbildung durch Polykondensation oder Polyaddition aus monomeren oder oligomeren Ausgangsstoffen an der Grenzfläche einer Wasser/Öl-Emulsion oder Öl/Wasser-Emulsion.

Sofern das Wandmaterial der Kapseln nicht bereits kationische Ladungen aufweist, werden die Kapseln mit einer kationischen Verbindung beziehungsweise einem kationischen Polymer beschichtet. Dazu werden sie entweder mit einer Lösung oder Suspension dieser Verbindung besprüht oder darin getaucht. Auch hier kann z. B. die Sprühtrocknung eingesetzt werden.

Die kationischen Verbindungen, mit denen die erfindungsgemäßen Kapseln beschichtet sein können, können aus beliebigen kationischen Verbindungen ausgewählt werden, sofern sie eine entsprechende Substantivität gegenüber dem zu behandelnden Substrat aufweisen. Beispiele für solche Verbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen, kationische Polymere und Emulgatoren, wie sie in Haarpflegemitteln und auch in Mitteln zur Textilavivage eingesetzt werden.

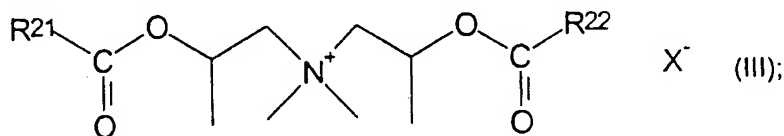
Beispiele für solche Verbindungen sind quartäre Ammoniumverbindungen, kationische Polymere und Emulgatoren, wie sie in Haarpflegemitteln und auch in Mitteln zur Textilavivage eingesetzt werden.

Geeignete Beispiele sind quartäre Ammoniumverbindungen der Formeln (I) und (II),



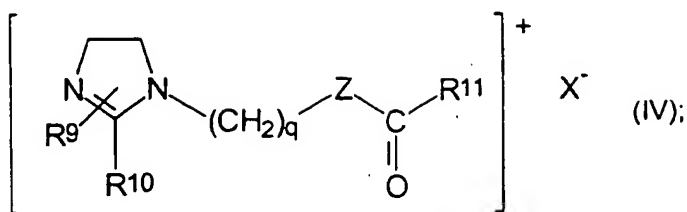
wobei R und R¹ für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R² für einen gesättigten C₁-C₄ Alkyl- oder -Hydroxyalkylrest steht, R³ entweder gleich R, R¹ oder R² ist und COR⁴ und COR⁵ jeweils für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht sowie R⁶ für H oder OH steht, wobei m, n und o jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben können und X entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- und/oder Phosphation ist, sowie Mischungen dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid. Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyl-oxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethylhydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat. Werden quarternierte Verbindungen der Formel (II) eingesetzt, die ungesättigte Alkylketten aufweisen, sind die Acylgruppen bevorzugt, deren korrespondierenden Fettsäuren eine Jodzahl zwischen 5 und 80, vorzugsweise zwischen 10 und 60 und insbesondere zwischen 15 und 45 aufweisen und die ein cis/trans-Isomerenverhältnis (in Gew.-%) von größer als 30 : 70, vorzugsweise größer als 50 : 50 und insbesondere größer als 70 : 30 haben. Handelsübliche Beispiele sind die von Stepan unter dem Warenzeichen Stepantex[®] vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate oder die unter Dehyquat[®] bekannten Produkte von Cognis bzw. die unter Rewoquat[®] bekannten Produkte von Goldschmidt-Witco.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind die Diesterquats der Formel (III), die unter dem Namen Rewoquat[®] W 222 LM bzw. CR 3099 erhältlich sind und neben der Weichheit auch für Stabilität und Farbschutz sorgen.



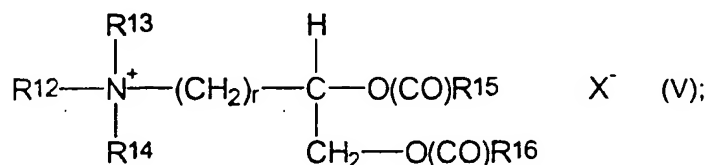
R²¹ und R²² stehen dabei unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen.

Neben den oben beschriebenen quartären Verbindungen können auch andere bekannte Verbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise quartäre Imidazoliniumverbindungen der Formel (IV),



wobei R^9 für H oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^{10} alternativ auch für $\text{O}(\text{CO})\text{R}^{20}$ stehen kann, wobei R^{20} einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und X^- ein Anion ist. q kann ganzzahlige Werte zwischen 1 und 4 annehmen.

Weitere geeignete quartäre Verbindungen sind durch Formel (V) beschrieben,



wobei R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für eine C_{1-4} Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht, R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig ausgewählt eine C_{8-28} -Alkylgruppe darstellt und r eine Zahl zwischen 0 und 5 ist.

Neben den Verbindungen der Formeln (I) und (II) können auch kurzkettige, wasserlösliche, quartäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden, wie Trihydroxyethylmethylammonium-methosulfat oder die Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid.

Auch protonierte Alkylaminverbindungen, die weichmachende Wirkung aufweisen, sowie die nicht quaternierten, protonierten Vorstufen der kationischen Emulgatoren sind geeignet.

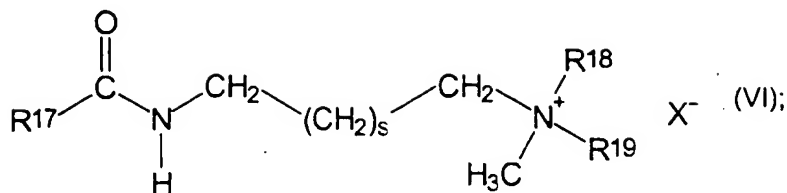
Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Verbindungen stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar. Beispiele für Handelsprodukte stellen quaternisiertes Weizenprotein-hydrolysat Gluadin^(R) WQ, Gluadin^(R) WQT (Hersteller: Cognis Deutschland GmbH) dar.

Zu den geeigneten kationischen Polymeren zählen die Polyquaternium-Polymere, wie sie im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary (The Cosmetic, Toiletry und Fragrance, Inc., 1997) beschrieben werden. Beispiele sind insbesondere kationische Cellulosederivate, die auch als Merquats bezeichneten Polymere Polyquaternium-6, Polyquaternium-7; Polyquaternium-10-Polymere (Ucare Polymer JR 400; Amerchol;), Polyquaternium-4-Copolymere, wie Pfropfcopolymere mit einem Cellulosegerüst und quaternären Ammoniumgruppen, die über Allyldimethylammoniumchlorid gebunden sind, kationische Guarderivate, wie Guar-hydroxypropyltrimoniumchlorid, z. B. Cosmedia Guar (Hersteller: Cognis Deutschland GmbH), kationische quaternäre Zuckerderivate, z. B. das Handelsprodukt Glucquat[®]100, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride", kationische Alkylpolyglucoside (APG-Derivate), kationische Polyacrylate, wie Eudragit^(R) RL 30 D (Hersteller: Röhm), Copolymere von PVP und Dimethylaminomethacrylat, Copolymere von Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon, Aminosilicon-polymere und -copolymere.

Ebenfalls einsetzbar sind polyquaternierte Polymere (z. B. Luviquat Care von BASF) und auch kationische Biopolymere auf Chitinbasis und deren Derivate, beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Hydagen DCMF, CMFP, HCMG (Hersteller: Cognis Deutschland GmbH) erhältliche Chitosan sowie Chitosan-Derivate.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Goldschmidt-Rewo; diquartäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80), sowie Siliconquat Rewoquat[®] SQ 1 (Tegopren[®] 6922, Hersteller: Goldschmidt-Rewo).

Ebenfalls einsetzbar sind Verbindungen der Formel (VI),



die Alkylamidoamine in ihrer nicht quaternierten oder, wie dargestellt, ihrer quaternierten Form, sein können. R^{17} kann ein aliphatischer Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen sein. s kann Werte zwischen 0 und 5 annehmen. R^{18} und R^{19} stehen unabhängig voneinander jeweils für H, C_{1-4} -Alkyl oder Hydroxyalkyl. Bevorzugte Verbindungen sind Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin oder das unter der Bezeichnung Stepantex® X 9124 erhältliche 3-Talgamidopropyl-trimethylammonium-methosulfat, die sich neben einer guten konditionierenden Wirkung auch durch farbübertragungsinhibierende Wirkung sowie speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen.

Ebenfalls einsetzbar sind Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, die sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Mikro- und/oder Nanokapseln können sowohl in Wasch- oder Reinigungsmitteln oder in Mitteln für die Textilavivage oder auch in Mitteln zur Behandlung von Haut und Haaren, insbesondere in kosmetischen Mitteln zur Pflege und/oder zur Reinigung von Haut und Haaren, eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand ist demgemäß ein Wasch- oder Reinigungsmittel, das neben üblichen Inhaltsstoffen Mikro- und/oder Nanokapseln enthält, deren Oberfläche kationische Ladungen aufweist.

In einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Wasch- oder Reinigungsmittel zum Reinigen von harten Oberflächen einschließlich zur Geschirrrreinigung eingesetzt. Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen sind in der Regel flüssig bis gelförmig, während Mittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr vorzugsweise pulverförmig sind oder in Tablettenform vorliegen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise zur Textilbehandlung eingesetzt. Beispiele für Mittel zur Textilbehandlung sind Textilwaschmittel, wie Universalwaschmittel und Feinwaschmittel, Textilverbehandlungsmittel und Fleckenbehandlungsmittel, sowie Nachbehandlungsmittel, wie Weichspüler. In einer weiteren Ausgestaltung sind die Mittel zur Textilbehandlung Kombinationsprodukte, die gleichzeitig die Komponenten für die Textilreinigung und Textilpflege enthalten, z. B. ein Universal- oder Feinwaschmittel, das Komponenten für die Textilpflege in Form von Mikro- und/oder Nanokapseln enthält. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel als Textilreinigungsmittel zur Reinigung von Polstern oder Teppichen eingesetzt. Die Mittel zur Textilbehandlung können, in Abhängigkeit von ihrem Anwendungszweck, in flüssiger bis gelförmiger oder auch fester Form, als Pulver, Granulate oder Kompaktate, vorliegen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Pflege und Reinigung der Haut, das übliche in solchen Mitteln enthaltene Komponenten enthält und sich dadurch auszeichnet, dass ferner Mikro- und/oder Nanokapseln enthalten sind, deren Oberfläche kationische Ladungen aufweisen.

Als Beispiele für Mittel zur Pflege und Reinigung der Haut sind flüssige und stückförmige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, Körpercremes und Lotionen, Bräunungsmittel, Gesichtscremes, Augenpflegemittel, Gesichtswasser und auch die Produkte der dekorativen Kosmetik, wie Lippenstifte und Lip-Gloss, Make-up und Gesichtspuder, Wimperntusche, Eyeliner, Kajalstifte, Lidschattenpräparate, Nagelpflegemittel, usw. zu nennen. Weitere Beispiele sind sogenannte Kombinationsprodukte, die gleichzeitig eine reinigende und eine pflegenden Wirkung auf die Haut haben, z. B. Hautreinigungsmittel, die Mikro- und/oder Nanokapseln mit Wirkstoffen mit rückfettenden und/oder pflegenden Eigenschaften als Kernmaterial enthalten.

Noch ein weiterer Gegenstand ist ein Mittel zur Reinigung und Pflege von Haaren, enthaltend übliche Inhaltsstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es Mikro- und/oder Nanokapseln enthält, deren Oberfläche kationische Ladungen aufweist.

Beispiele für Mittel zur Reinigung und Pflege von Haaren sind Haarshampoos, Haarpflegemittel wie Frisiercremes, -lotionen und gele, Haarfestiger, Haarsprays, Haarpomade, Haarspülungen und Kurpackungen, Haarverformungsmittel, Haarfärbemittel und Blon-

diermittel. Weitere Beispiele sind sogenannte Kombinationsprodukte, die gleichzeitig eine reinigende und eine pflegenden Wirkung auf die Haare haben, z. B. Haarshampoos, die Mikro- und/oder Nanokapseln mit pflegenden Substanzen als Kapselmaterial enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in flüssiger bis gelförmiger oder auch in fester Form vorliegen und in beliebiger, für den jeweiligen Anwendungszweck vorteilhaften Form konfektioniert werden.

Liegen die Mittel in flüssiger bis gelförmiger Form vor, so handelt es sich in der Regel um wäßrige Zubereitungen, die ggf. noch weitere, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sowie Verdickungsmittel enthalten. Zu den mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln zählen z. B. Hydrophilierungsmittel. Die Herstellung von flüssigen bis gelförmigen Zubereitungen kann kontinuierlich oder batchweise durch einfaches Vermischen der Bestandteile, ggf. bei erhöhter Temperatur erfolgen.

Aber auch sogenannte nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel und nicht-wäßrige Gele zum Waschen von Textilien oder zur Reinigung von Geschirr sind denkbar. Ihr Wassergehalt liegt üblicherweise zwischen 0 und 10 Gew.-% und insbesondere nicht oberhalb von 5 Gew.-%.

Beispiele für Hydrophilierungsmittel sind ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, sofern sie mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Hydrophilierungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Diisopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether Alkohole, insbesondere C₁-C₄-Alkanole, Glykole, Polyethylenglykole, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 100 und 100 000, insbesondere zwischen 200 und 10 000, und Polyole, wie Sorbitol und Mannitol, sowie bei Raumtemperatur flüssiges Polyethylenglykol, Carbonsäureester, Polyvinylalkohole, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere sowie beliebige Gemische der voranstehenden.

Zur Einstellung der Viskosität können einer flüssigen erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein oder mehrere Verdicker bzw. Verdickungssysteme zugesetzt werden. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter RVD-VII bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5000 mPas. Bevorzugte Zusammensetzungen haben Viskositäten von 200 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 400 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind.

Geeignete Verdicker sind anorganische oder polymere organische Verbindungen. Es können auch Gemische aus mehreren Additiven eingesetzt werden.

Zu den anorganischen Verdickern zählen beispielsweise Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren und Bentonite.

Die organischen Verdicker stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere. Diese auch Quell(ungs)mittel genannten, meist hochmolekularen Stoffe saugen die Flüssigkeiten auf, quellen dabei und gehen schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen über.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdicker Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Eine große Gruppe von Verdickern, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

Die Verdicker können in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zusammensetzung, enthalten sein.

Darüber hinaus können auch tensidische Verdicker eingesetzt werden, z. B. Alkylpolyglycoside, wie C₈₋₁₀-Alkylpolyglucosid (APG® 220, Hersteller: Cognis Deutschland GmbH); C₁₂₋₁₄-Alkylpolyglucosid (APG® 600, Hersteller: Cognis Deutschland GmbH).

Zu den in fester Form vorliegenden Mittel zählen z. B. Pulver, Kompaktate, wie Granulate und Formkörper (Tabletten). Die einzelnen Formen können nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch Sprühtrocknung, Granulation und Verpressen. Die in fester Form vorliegenden Mittel können auch in geeigneten Verpackungssystemen verpackt werden, wobei das Verpackungssystem vorzugsweise eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85 % gelagert wird.

Die Mittel können alle für den jeweiligen Anwendungszweck üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Als weitere Inhaltsstoffe können auch die oben als Kapselmaterialien genannten Substanzen in unverkapselter Form sowie die oben beschriebenen kationischen Verbindungen eingearbeitet werden.

Weitere mögliche Inhaltsstoffe sind Tenside und Builder (Gerüststoffe), die insbesondere in Wasch- oder Reinigungsmittel und auch in Mitteln zur Reinigung von Haut und Haaren enthalten sind. Bei den Wasch- oder Reinigungsmitteln zählen dazu üblicherweise aber auch organische Lösungsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, anorganische Salze, Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber oder deren Gemische.

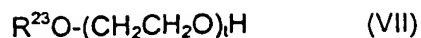
Die ggf. enthaltenen Tenside sind vorzugsweise ausgewählt aus nichtionischen, anionischen, amphoteren und kationischen Tensiden sowie deren beliebigen Gemischen.

Die Tenside liegen vorteilhafterweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 35 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO bis 7 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-16} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-16} -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Besonders bevorzugte Beispiele für nichtionische Tenside, die ein gutes Ablaufverhalten von Wasser auf harten Oberflächen bewirken, sind die Fettalkoholpolyethylenglycolether, Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether und Mischether, die ggf. endgruppeverschlossen sein können.

Beispiele für Fettalkoholpolyethylenglycolether sind solche mit der Formel (VII)



in der R^{23} für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und t für Zahlen von 1 bis 5 steht.

Die genannten Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 2 bzw. 4 Mol Ethylenoxid an technischen $C_{12/14}$ -Kokosfettalkohol (Dehydol® LS-2 bzw. LS-4, Fa. Cognis Deutschland GmbH) oder Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 4 Mol Ethylenoxid an $C_{14/15}$ -Oxoalkohole (Dobanol® 45-4, Fa. Shell). Die Produkte können eine konventionelle oder auch eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

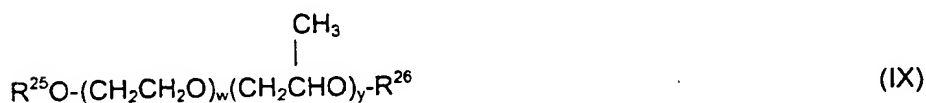
Unter Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolethern sind nichtionische Tenside der Formel (VIII) zu verstehen,



in der R^{24} für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, u für Zahlen von 1 bis 0 und v für Zahlen von 1 bis 4 steht.

Auch diese Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 5 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an technischen $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettalkohol (Dehydol[®]LS-54, Fa. Cognis Deutschland GmbH), oder 6,4 Mol Ethylenoxid und 1,2 Mol Propylenoxid an technischen $\text{C}_{10/14}$ -Kokosfettalkohol (Dehydol[®]LS-980, Fa. Cognis Deutschland GmbH).

Unter Mischethern sind endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycoether mit der Formel (IX) zu verstehen



in der R^{25} für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, w für Zahlen von 1 bis 10, y für 0 oder Zahlen von 1 bis 4 und R^{26} für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest steht.

Typische Beispiele sind Mischether der Formel (IX), in der R^{25} für einen technischen $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkylrest, w für 5 bzw. 10, y für 0 und R^{26} für eine Butylgruppe steht (Dehypon[®]LS-54 bzw. LS-104, Fa. Cognis Deutschland GmbH). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

Unter Hydroxyalkylpolyethylenglycoethern versteht man Verbindungen mit der allgemeinen Formel (X)



in der R^{27} für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,
 R^{28} für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,
 R^{29} für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und
 z für eine Zahl von 7 bis 30

stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R^{27} und R^{29} enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x , der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die insbesondere in festen Mitteln eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

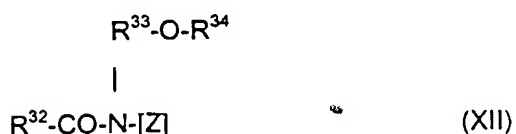
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel XI,



in der $R^{30}CO$ für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{31} für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um

bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel XII,



in der R^{32} für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^{33} für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^{34} für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und $[\text{Z}]$ für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

$[\text{Z}]$ wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B.

die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in maschinellen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere bei der Textilwäsche, aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere

bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, die insbesondere in pulverförmigen Mitteln und bei höheren pH-Werten eingesetzt werden. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in ma-

schinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-\text{COO}^{(-)}$ - oder $-\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{COOH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

Stellen die erfindungsgemäßen Mittel Wasch- oder Reinigungsmittel dar, können sie alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten unscharfe oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P.

Als weitere bevorzugt eingesetzte und besonders geeignete Zeolithe sind Zeolithe vom Faujasit-Typ zu nennen. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppel-sechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

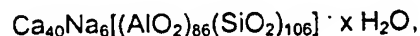
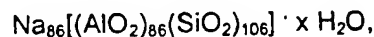
Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β -Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die β -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüberhinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$ beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

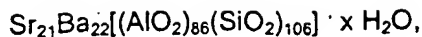
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff „Zeolith vom Faujasit-Typ“ alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich zu Tage treten, wenn mindestens 50 Gew.-% der Zeolithe Zeolithe vom Faujasit-Typ sind.

Die Aluminiumsilikate, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

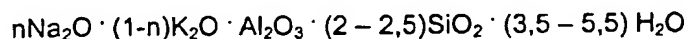
Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:





in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Builder-substanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Penta-kaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung. Sie werden heute vor allem in maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel alle üblicherweise in solchen Mitteln enthaltenen Substanzen aufweisen. In Wasch- oder Reinigungsmitteln können z.B. Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, anorganische Salze, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, Fettstoffe, Lecithin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, UV-Absorber oder deren Gemische enthalten sein. Weiterhin können die Mittel Elektrolyte enthalten, vorzugsweise Natrium-, Magnesium- oder Calcium- Carbonate, -Sulfate oder -Chloride, sowie pH-Stellmittel, wie organische oder anorganische Säuren.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Oxidasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®

und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Tensidmischungen vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Persulfate wie die unter der Handelsbezeichnung CAROAT® erhältlichen Salze beziehungsweise Perschwefelsäure. Brauchbar ist auch das Harnstoffperoxyhydrat Percarbamid, das durch die Formel $H_2N-CO-NH_2 \cdot H_2O_2$ beschrieben werden kann. Insbesondere beim Einsatz der Mittel für das Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel beim maschinellen Geschirrspülen, können sie gewünschtenfalls auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten, obwohl deren Einsatz prinzipiell auch bei Mitteln für die Textilwäsche möglich ist. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxy-capronsäure (Phthalimidoperoxyhexansäure, PAP), o-Carboxybenzamidoperoxy-capronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxy-carbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthal-säuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure)

können eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Bleichmittel, insbesondere organische Persäuren, Alkaliperborate und/oder Alkalipercarbonate, in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorteilhafterweise von 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

Um beim Waschen und Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbereitung eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhendiämin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglucuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatonsäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise Gemische, die diese Substanzen enthalten, acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale Acyllactame können ebenfalls bevorzugt eingesetzt werden. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, z. B. N-Alkylammoniumacetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA,

OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA). Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten.

Als Bleichmittel können im Prinzip auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Diese sind jedoch für den Einsatz in Waschmitteln von geringer Bedeutung. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet.

Weitere denkbare Zusätze sind Schauminhibitoren wie zum Beispiel schauminhibierendes Paraffinöl oder schauminhibierendes Silikonöl, beispielsweise Dimethylpolysiloxan. Auch der Einsatz von Mischungen dieser Wirkstoffe ist möglich. Als bei Raumtemperatur feste Zusatzstoffe kommen, insbesondere bei den genannten schauminhibierenden Wirkstoffen, Paraffinwachse, Kieselsäuren, die auch in bekannter Weise hydrophobiert sein können, und von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleitete Bisamide in Frage.

Für den Einsatz in Frage kommende schauminhibierende Paraffinöle, die in Abmischung mit Paraffinwachsen vorliegen können, stellen im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise den Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder den Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Paraffine mit weniger als 17 C-Atomen sind erfindungsgemäß nicht brauchbar, ihr Anteil im Paraffinölgemisch sollte daher so gering wie möglich sein und liegt vorzugs-

weise unterhalb der mit üblichen analytischen Methoden, zum Beispiel Gaschromatographie, signifikant meßbaren Grenze. Vorzugsweise werden Paraffine verwendet, die im Bereich von 20°C bis 70°C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigen Paraffinölen enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40°C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40°C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60°C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Dies hat zur Folge, daß die Paraffine bei Temperaturen bis hinunter zu mindestens 70°C, vorzugsweise bis hinunter zu mindestens 60°C fließfähig und pumpbar sind. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwaxe enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110°C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffine können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden.

Die Paraffinöle können bei Raumtemperatur feste Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten, enthalten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bispalmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

Weiterhin können Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe enthalten sein. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produktanmutung in Wasch- oder Reinigungsmittel üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der waschaktiven Zubereitungen und gegen

Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern haben, um diese nicht anzufärben.

Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z. B. Salze der 4, 4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den Teilportionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)4'-(2-sulfostyryl)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die Mittel können UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern und/oder die Lichtbeständigkeit des sonstiger Rezepturbestandteile verbessern. Unter UV-Absorber sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate wie sie beispielsweise in der EP 0728749 A beschrieben werden und kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher, wie in der EP 0693471 B1 beschrieben; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise

2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert. Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophiliert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Dimethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere ge-

eignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Die UV-Absorber werden üblicherweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

Eine weitere Klasse von üblichen Wasch- und Reinigungsmittel-inhaltsstoffen sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen beziehungsweise Spülen Co-builder-Eigenschaften zeigen. Diese wurden oben bereits eingehend beschrieben.

Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Vergrauungsinhibitoren. Diese haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so den Co-BUILDER zu unterstützen. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die hoch soda-haltigen Partikel, eingesetzt.

Als weitere Zusätze können die erfindungsgemäßen Mittel auch Antiredepositionsmittel, sogenannte Soil Repellents, enthalten. Dies sind Polymere, die auf Fasern oder harte Oberflächen aufziehen und dort einer Wiederanschmutzung entgegenwirken. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der

Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure beziehungsweise von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weitere in Frage kommende Polymere sind Farbübertragungsinhibitoren. Dazu gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die Wasch- oder Reinigungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat. Die Begriffe antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung, die beispielsweise von *K. H. Wallhäuser* in „Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keimidentifizierung – Betriebshygiene“ (5. Aufl. – Stuttgart; New York : Thieme, 1995) wiedergegeben wird, wobei alle dort beschriebenen Substanzen mit antimikrobieller Wirkung eingesetzt werden können. Geeignete antimikrobielle Wirkstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der Alkohole, Amine, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-acetale sowie -formale, Benzamidine, Isothiazoline, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propyl-butyl-carbamat, Iod, Iodophore, Peroxoverbindungen, Halogenverbindungen sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Der antimikrobielle Wirkstoff kann dabei ausgewählt sein aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Dihydracetsäure, o-Phenylphenol, N-Methylmorpholinacetonitril (MMA), 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 4,4'-Dichlor-2'-hydroxydiphenylether (Dichlosan), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Trichlosan), Chlorhexidin, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-

decan-diyldi-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraaza-tetradecandiimidamid, Glucoprotaminen, antimikrobiellen oberflächenaktiven quaternären Verbindungen, Guanidinen einschl. den Bi- und Polyguanidinen, wie beispielsweise 1,6-Bis-(2-ethylhexyl-biguanido-hexan)-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-phenyl-N₁,N₁'-methyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,6-dichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-[N₁,N₁'-beta-(p-methoxyphenyl) diguanido-N₅,N₅']-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-alpha-methyl-beta-phenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-p-nitrophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-di-n-propylether-dihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-di-n-propylether-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,4-dichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-p-methylphenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-2,4,5-trichlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-[N₁,N₁'-alpha-(p-chlorophenyl) ethyldiguanido-N₅,N₅']-hexan-dihydrochlorid, omega:omega'-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-m-xylene-dihydrochlorid, 1,12-Di-(N₁,N₁'-p-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-dodecan-dihydrochlorid, 1,10-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-decan-tetrahydrochlorid, 1,12-Di-(N₁,N₁'-phenyldiguanido-N₅,N₅')-dodecan-tetrahydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-dihydrochlorid, 1,6-Di-(N₁,N₁'-o-chlorophenyldiguanido-N₅,N₅')-hexan-tetrahydrochlorid, Ethylen-bis-(1-tolyl biguanid), Ethylen-bis-(p-tolyl biguanide), Ethylen-bis-(3,5-dimethylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(p-tert-amylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(nonylphenylbiguanid), Ethylen-bis-(phenylbiguanid), Ethylen-bis-(N-butylphenylbiguanid), Ethylen-bis (2,5-diethoxyphenylbiguanid), Ethylen-bis (2,4-dimethylphenyl biguanid), Ethylen-bis (o-diphenylbiguanid), Ethylen-bis (mixed amyl naphthylbiguanid), N-Butyl-ethylen-bis-(phenylbiguanid), Trimethylen-bis-(o-tolylbiguanid), N-Butyl-trimethylen-bis-(phenyl biguanide) und die entsprechenden Salze wie Acetate, Gluconate, Hydrochloride, Hydrobromide, Citrate, Bisulfite, Fluoride, Polymaleate, N-Cocosalkylsarcosinate, Phosphite, Hypophosphite, Perfluorooctanoate, Silicate, Sorbate, Salicylate, Maleate, Tartrate, Fumarate, Ethylendiamintetraacetate, Iminodiacetate, Cinnamate, Thiocyanate, Arginate, Pyromellitate, Tetracarboxybutyrate, Benzoate, Glutarate, Monofluorphosphate, Perfluorpropionate sowie beliebige Mischungen davon. Weiterhin eignen sich halogenierte Xylol- und Kresolderivate, wie p-Chlormetakresol oder p-Chlor-meta-xylol, sowie natürliche antimikrobielle Wirkstoffe pflanzlicher Herkunft (z.B. aus Gewürzen oder Kräutern), tierischer sowie mikrobieller Herkunft. Vorzugsweise können antimikrobiell wirkende

oberflächenaktive quaternäre Verbindungen, ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft und/oder ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft, äußerst bevorzugt mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff pflanzlicher Herkunft aus der Gruppe, umfassend Coffein, Theobromin und Theophyllin sowie etherische Öle wie Eugenol, Thymol und Geraniol, und/ oder mindestens ein natürlicher antimikrobieller Wirkstoff tierischer Herkunft aus der Gruppe, umfassend Enzyme wie Eiweiß aus Milch, Lysozym und Lactoperoxidase, und/ oder mindestens eine antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindung mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Iodonium- oder Arsoniumgruppe, Peroxoverbindungen und Chlorverbindungen eingesetzt werden. Auch Stoffe mikrobieller Herkunft, sogenannte Bakteriozine, können eingesetzt werden.

Die als antimikrobielle Wirkstoffe geeigneten quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) weisen die allgemeine Formel $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4) N^+ X^-$ auf, in der R^1 bis R^4 gleiche oder verschiedene C_1 - C_{22} -Alkylreste, C_7 - C_{28} -Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxysubstituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyl-dimethyl-C12-alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethylammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-

(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-pheno-xy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammonium-chloride wie Di-*n*-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldi-methylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyldimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazoliniodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C₈-C₁₈-Alkylresten, insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

Benzalkoniumhalogenide und/ oder substituierte Benzalkoniumhalogenide sind beispielsweise kommerziell erhältlich als Barquat[®] ex Lonza, Marquat[®] ex Mason, Variquat[®] ex Witco/ Sherex und Hyamine[®] ex Lonza, sowie Bardac[®] ex Lonza. Weitere kommerziell erhältliche antimikrobielle Wirkstoffe sind N-(3-Chlorallyl)-hexaminiumchlorid wie Dowicide[®] und Dowicil[®] ex Dow, Benzethoniumchlorid wie Hyamine[®] 1622 ex Rohm & Haas, Methylbenzethoniumchlorid wie Hyamine[®] 10X ex Rohm & Haas, Cetylpyridiniumchlorid wie Cepacolchlorid ex Merrell Labs.

Die antimikrobiellen Wirkstoffe werden in Mengen von 0,0001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 Gew.-% bis 0,3 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt.

Ferner können die oben zur Beschichtung der Kapseln genannten kationischen Verbindungen ebenfalls enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel können neben den Mikro- und/oder Nanokapseln mit kationischer Oberflächenladung alle sonstigen in derartigen Mitteln üblicherweise enthaltenen Komponenten enthalten.

Hautpflegemittel enthalten üblicherweise lipophile Bestandteile. Die erfindungsgemäß enthaltenen Kapseln sowie ggf. weitere Komponenten werden üblicherweise zunächst in diese lipophilen Bestandteile eingearbeitet, in dem man sie mit geeigneten lipophilen Komponenten und Emulgatoren nach bekannten Verfahren in eine feinteilige Dispersion überführt. Ein solches Verfahren zur Herstellung feindisperser Dispersionen ist z.B. aus DE 43 37 030 A1 bekannt. Die nach dem dort beschriebenen Phaseninversions-Verfahren (PIT-Verfahren) erhaltenen Dispersionen weisen eine niedrige Viskosität und eine sehr niedrige Teilchengröße von weniger als 500 nm, bevorzugt 100 – 200 nm, auf und eignen

sich vorzüglich als Träger für lipidlösliche Wirkstoffe in kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haut.

Als lipophile Bestandteile sind insbesondere Wachse zu nennen. Hierbei eignen sich natürliche und künstlich gewonnene Wachse, die bei 20°C fest und knetbar, grob- bis feinkristallin sind und erst oberhalb von etwa 40°C ohne Zersetzung in einen fließfähigen, niedrigerviskosen Zustand übergehen.

Art und Herkunft dieser Wachse unterliegen im Rahmen der vorliegenden Erfindung keinerlei Beschränkungen. Die Wachse können demgemäß aus jeder der drei Gruppen gewählt werden, in die die Wachse üblicherweise eingeteilt sind. Bei diesen Gruppen handelt es sich um

1) natürliche Wachse und zwar:

(a) pflanzliche Wachse, die unterteilt werden in rezente Wachse wie Candelilla-, Carnauba-, Japan-, Espartogras-, Ouricoury-Wachs und in fossile Wachse Montanwachs, usw.;

(b) tierische Wachse wie Bienen-, Schellack-Wachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett usw.;

(c) Mineralwachse (Erdölwachse), wie Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petroleum, Paraffin- und Mikrowachse,

2) chemisch veränderte Wachse, z.B. die aus Rohmontanwachs hergestellten oxidierten Produkte,

3) synthetische Wachse, auch Kunstwachse genannt, z.B. aus den nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren gewonnenen Paraffinen, die durch Luftoxidation, selektiver Lösungsmittelbehandlung, Veresterung, Verseifung usw. in eine Reihe von Hartwachsen überführt werden. Auch Polyethylenwachse, die teils durch Hochdruckpolymerisation von Ethylen teils durch Crackung aus dem hochmolekularen Niederdruckpolyethylen hergestellt werden, sowie entsprechende oxidierte Produkte, zählen zu den synthetischen Wachsen.

Weiterhin eignen sich als Wachse auch Fettsäureester, von ein- oder mehrwertigen Alkoholen, die aufgrund ihrer Konsistenz und ihres Schmelzbereichs ein wachsartiges Verhalten zeigen. Solche Produkte sind z.B. die Ester gesättigter, linearer C₁₂-C₂₂-Fettsäuren und gesättigter, linearer C₁₂-C₂₂-Fettalkohole, z.B. Cetylpalmitat, Stearylstearat oder Ce-

tylbehenat, Triglyceride gesättigter linearer C_{12} - C_{22} -Fettsäuren und gehärtete pflanzliche und tierische Fette, wie z.B. gehärtetes Palmfett, gehärteter Talg oder gehärtetes Rizinusöl.

Die Herstellung von Hautpflegemitteln und der Haarpflegemittel, sofern sie in Form von Wasser-in-Öl- bzw. Öl-in-Wasser-Emulsionen vorliegen, erfolgt vorzugsweise in der Weise, daß man die lipophilen Komponenten sowie ggf. weitere wasserunlösliche Komponenten vermischt und diese dann entweder als solche oder in Form einer wässrigen Dispersion bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der lipophilen Teilchen in die übrige Zubereitung einmischt.

Zur Herstellung der Emulsionen werden üblicherweise Emulgatoren eingesetzt. Die Art und Menge der benötigten Emulgatoren wird nach dem HLB-Wert der lipophilen Komponenten und der Menge der zu emulgierenden lipophilen Komponenten, Wachse und Wirkstoffe, in an sich bekannter Weise gewählt.

Besonders gut geeignete Emulgatoren sind z. B. nichtionogene Verbindungen mit einer lipophilen Alkyl- oder Acylgruppe und einer hydrophilen Polyol- oder Polyethergruppe. Beispiele für geeignete Emulgatoren sind z.B. Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 16 – 22 Kohlenstoffatomen, an Fettsäuremonoglyceride oder an Sorbitanmonoester von Fettsäuren mit 16 – 22 Kohlenstoffatomen. Besonders gut geeignete Emulgatoren weisen einen HLB-Wert von 8 – 18 auf. Dabei wird als HLB-Wert eine Größe verstanden, die sich aus der Beziehung $HLB = 0,2 \times (100 - L)$ ergibt. Darin ist L der Gewichtsanteil der lipophilen Gruppen, d.h. der Fettalkyl- oder Fettacylgruppen in Prozent in den nichtionogenen Emulgatoren.

Zur Herstellung der Mittel kann die Mitverwendung eines lipophilen Coemulgators von Vorteil sein. Dabei handelt es sich um polare Lipide mit einer oder zwei C_{12} - C_{22} -Alkyl- oder Acylgruppen und einer hydrophilen Gruppe, deren Größe nicht ausreicht, um das Molekül wasserlöslich zu machen, z.B. die Hydroxylgruppe, eine Dihydroxyethylgruppe oder eine Polyhydroxyalkoxygruppe mit 3 – 6 Kohlenstoffatomen und 2 – 5 Hydroxylgruppen. Solche polaren Lipide werden oft auch als „lipophile Coemulgatoren“ bezeichnet. Geeignete Beispiele für solche Lipide sind z.B. Cetyl- und Stearylalkohol, 1,2-Dodecandiol, Glycerinmonocethylether, Glycerinmonostearat, Stearymonoglucosid, Sorbitanmonopalmitat oder Methylglucosid-dioleat.

Die z.B. nach dem PIT-Verfahren hergestellten, feinteiligen Dispersionen wirkstoffhaltiger Wachspartikel lassen sich in beliebige wässrige Zubereitungen einarbeiten. Als wässrige Zubereitungen sind dabei Cremes, Emulsionen und Dispersionen, Gel und Lotionen zu verstehen, deren äußere Phase wässrig ist. Besonders bevorzugt sind flüssige Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Öl-in-Wasser-Cremes. Auch gemischte Emulsionstypen, z.B. vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser eignen sich zur Einbringung der mit anorganischen Verbindungen und gegebenenfalls lipophilen Wirkstoffen beladenen Wachsdispersionen.

Solche wässrigen Zubereitungen können alle üblichen Komponenten solcher Zubereitungen in den üblichen Mengen enthalten. So können z. B. übliche kosmetische ÖlkompONENTEN in emulgierter oder mikroemulgierter Form, Emulgatoren, Verdickungsmittel, wasserlösliche Wirkstoffe, Proteine oder Proteinderivate, Complexbildner, Puffersalze, Konservierungsstoffe, Pigmente und Farbstoffe in üblichen Mengen enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Haarpflegemittel können alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, die in Haarpflegemitteln enthalten sein können, sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,

- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Herstellung der Haarpflegemittel kann in an sich bekannter Weise durch Vermischen der Inhaltsstoffe erfolgen, wobei auch Vorgemische einzelner Komponenten eingesetzt werden können.

Beispiele

Beispiel 1: Effekte auf Textilien

Weichspülerformulierungen wurden mit 0,2 % bis 5 % von Duftstoff enthaltenden Mikrokapseln, die analog zu dem im EP 0 839 902 (BASF) beschriebenen Verfahren hergestellt und in erfindungsgemäßer Weise kationisch modifiziert wurden, versetzt. Das Verhältnis Kern:Wand betrug in allen Fällen zwischen 90:10 und 75:25.

Anschließend wurden Textilien aus Baumwolle mit einer Weichspülerlösung 5 min behandelt. Das Mengenverhältnis von Weichspüler zu Trockenwäsche betrug 10,3 g / kg, das Flottenverhältnis betrug 1 : 5.

Durch sensorische Methoden konnte beim Bügeln, durch leichtes Reiben sowie bei der Behandlung im Trockner eine Duftfreisetzung im Vergleich mit der Referenzprobe detektiert werden. Der Nachweis der Substantivität der Kapseln auf dem Gewebe wurde mit Hilfe der konfokalen Mikroskopie erbracht.

Die Rezepturen der Kapseln enthaltenden Weichspüler waren die in Tabelle 1 aufgelisteten:

Tabelle 1: Rezepturen für Weichspüler, Mengenangaben in Gew.-%.

Rezeptur	M 1	M 2	M 3	M 4
kationisches Tensid ¹	5,0	16,0	21,5	21,5
Polyethylen-Dispersion ²	—	—	—	3,0
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,3	0,55	0,55	0,55
Mikrokapseln ³ mit Duftstoff ⁴	0,2	0,2	0,2	0,2
freies Parfüm, Farbstoff, Verdicker, Entschäumer, Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest

Rezeptur	M 5	M 6	M 7	M 8
kationisches Tensid ¹	5,0	16,0	21,5	21,5
Polyethylen-Dispersion ²	—	—	—	3,0
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,3	0,55	0,55	0,55
Mikrokapseln ³ mit Duftstoff ⁴	0,5	0,5	0,5	0,5
freies Parfüm, Farbstoff, Verdicker, Entschäumer, Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest
Rezeptur	M 9	M 10	M 11	M 12
kationisches Tensid ¹	5,0	16,0	21,5	21,5
Polyethylen-Dispersion ²	—	—	—	3,0
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,3	0,55	0,55	0,55
Mikrokapseln ³ mit Duftstoff ⁴	1,0	1,0	1,0	1,0
freies Parfüm, Farbstoff, Verdicker, Entschäumer, Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest
Rezeptur	M 13	M 14	M 15	M 16
kationisches Tensid ¹	5,0	16,0	21,5	21,5
Polyethylen-Dispersion ²	—	—	—	3,0
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,3	0,55	0,55	0,55
Mikrokapseln ³ mit Duftstoff ⁴	2,0	2,0	2,0	2,0
freies Parfüm, Farbstoff, Verdicker, Entschäumer, Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest
Rezeptur	M 17	M 18	M 19	M 20
kationisches Tensid ¹	5,0	16,0	21,5	21,5
Polyethylen-Dispersion ²	—	—	—	3,0
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,3	0,55	0,55	0,55
Mikrokapseln ³ mit Duftstoff ⁴	5,0	5,0	5,0	5,0
freies Parfüm, Farbstoff, Verdicker, Entschäumer, Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest

¹ Stepantex VL 90 A[®], N-Methyl-N(2-hydroxyethyl)-N,N-(dialgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, additiviert mit Stepanquat X 9124[®] ex Stepan Europe, 3-Talgamidopropyl-dimethylammoniummethosulfat, 90 % in Isopropanol

² Adalin K[®] ex Henkel, 20gew.-%ige Dispersion in Wasser, entspricht 0,6 Gew.-% Polyethylen, aktive Substanz

³ verschiedene Größenverteilungen: Mediane bei ca. 5, 20 und 40 μm (a, b, c)

⁴ jeweils mit Rosenöl, Pfefferminzöl, Orangenöl (I, II, III)

Die Substantivität wurde ebenfalls über die Wahrnehmung der Intensität der Parfümöle auf den behandelten Textilien bestimmt. Als Vergleichsmittel wurden jeweils Weichspüler gewählt, deren Anteil an freiem Parfüm dem Gesamtparfümanteil (frei + verkapselt) der erfindungsgemäßen Mittel entsprach.

Die Wahrnehmung der Intensität der Parfümöle erfolgte zum einen nach 2, 6 und 9 Tagen Schranklagerung nach Ausrüstung, Schleudern und eintägigem, hängendem Trocknen. Hier zeigte sich, dass die mit erfindungsgemäßen Mitteln ausgerüsteten Textilien nach Lagerung noch eine deutlich stärkere Duftintensität aufwiesen als die gleichlang gelagerten Referenzmuster.

Zum anderen erfolgte die Wahrnehmung der Parfümölintensität nach Ausrüstung, Schleudern und eintägigem, hängendem Trocknen über den Dufteindruck beim anschließenden Bügeln. Auch hier zeigten die mit erfindungsgemäßen Mitteln ausgerüsteten Textilien eine deutlich stärkere Duftintensität als die Referenzmuster.

Beispiel 2: Effekte auf Haaren

Für alle Untersuchungen wurden braune europäische Haare mittlerer Länge verwendet. Diese Haare wurden zunächst einer Vorreinigung mit einer wässrigen 12 Gew.-%igen Natriumlaurylsulfat-Lösung (mit Zitronensäure auf pH 3 eingestellt) unterzogen und anschließend mit einer wässrigen 6 Gew.-%igen Wasserstoffperoxid-Lösung (mit Ammoniak auf pH 9,4 eingestellt) mediumblondiert.

Beispiel 2.1: Aufziehen kationisch modifizierter Mikrokapseln mit ursprünglich anionischer Oberflächenladung auf Haare

Beispiel 2.1.1 Aufziehen aus wässriger Suspension

10 ml einer 40 Gew.-%igen wäßrigen Suspension von Rosenöl-gefüllten Mikrokapseln (negative Oberflächenladung, durchschnittlicher Durchmesser 4 bis 8 µm), welche nach dem in EP 0 839 902 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, wurden in 50 ml einer wäßrigen 0,25 Gew.-%igen Cetrimoniumchlorid-Lösung (Dehyquart A, kationisch) suspendiert. Dabei bildeten sich unter Umladung Kapseln mit einer positiv geladenen Oberfläche, was durch Zetapotential-Messungen gezeigt wurde. Anschließend wurde das Gemisch mit 7 Gew.-Teilen demineralisierten Wassers verdünnt und mit Zitronensäure (10 Gew.-%ig in Wasser) auf pH 5,0 eingestellt. Die, wie eingangs beschrieben, vorbehandelten Haarsträhnen wurden 15 sec. in dieses Gemisch eingetaucht und danach 1 Min unter fließendem Wasser (1l/min x Strähne, 38°C) abgespült. Anschließend wurden die Haare bei konstanter Luftfeuchtigkeit 16 Std. getrocknet.

Der Nachweis der Kapseln auf dem Haar erfolgte auf zweierlei Weise:

a) sensorisch:

Der Geruch der behandelten Haare wurde von 6 Testpersonen zunächst als „leicht nach Rosenöl“ beschrieben. Dann wurde die Haarsträhne zwischen den Fingern gerieben und der Geruch erneut beurteilt: Der Duft wurde nun als „viel frischer“ und „intensiver“ beschrieben. Bei analoger Versuchsdurchführung wie vorstehend beschrieben, wobei jedoch der pH nicht auf 5,0, sondern auf 7,5 bzw. 3,8 eingestellt worden war, wurde eine geringere Intensität des sensorisch wahrgenommenen Dufteindrucks festgestellt.

b) optisch:

Behandelte und unbehandelte Haare wurden mikroskopisch bei 1250facher Vergrößerung untersucht. Im Falle der behandelten Haare konnten auf der Haaroberfläche anhaftende Kapseln (3 Kapseln auf 0,1 mm Länge eines untersuchten Haarabschnitts) nachgewiesen werden.

Beispiel 2.1.2: Aufziehen aus einer Haarspülung

Zunächst wurde aus 4 g Cetearyl Alcohol, 0,5 g Cetearth-20, 0,16 g Cetrimoniumchlorid und 95,34 g Wasser eine Basis-Haarspülung hergestellt, welche einen pH-Wert von 4,6 aufwies. In 50 g dieser Spülung wurden 2,5 g einer Kapselsuspension eingearbeitet, welche durch Vermischen von 10 ml der in Beispiel 2.1.1 verwendeten 40 Gew.-%igen wäßrigen Suspension von Rosenöl-gefüllten Mikrokapseln mit 50ml einer 0,25 Gew.-%igen

wäßrigen Dehyquart-A-Lösung erhalten worden war. 1g der so erhaltenen Rosenölkapselhaltigen Haarspülung wurde auf 1g Haar aufgetragen und 5 min einwirken gelassen. Anschließend wurden die Haare 1 min unter fließendem Wasser (1l/min x Strähne, 38°C) ausgespült und 16 Std. bei konstanter Luftfeuchtigkeit getrocknet.

Der Nachweis der Kapseln am Haar erfolgte auf zweierlei Weise:

a) sensorisch:

Der Geruch der behandelten Haare wurde von 6 Testpersonen zunächst als „leicht nach Rosenöl duftend“ beschrieben. Dann wurde die Haarsträhne zwischen den Fingern gerieben und der Geruch erneut beurteilt: Der Duft wurde nun als „viel frischer“ und „intensiver“ beurteilt. In analoger Weise wurde ein Dufteffekt durch Kämmen der Haarsträhne erzielt, wobei die mit Parfümöl gefüllten Kapseln, welche nach der Behandlung am Haar haften blieben, aufbrachen und ihren Duft freisetzten.

b) optisch:

Behandelte und unbehandelte Haare wurden mikroskopisch bei 1250facher Vergrößerung untersucht. Im Falle der behandelten Haare konnten auf der Haaroberfläche anhaftende Kapseln nachgewiesen werden.

Beispiel 2.2: Aufziehen von Mikrokapseln mit kationischer Polymeroberfläche auf Haare

Beispiel 2.2.1 Aufziehen aus wäßriger Suspension

Nach dem in EP 0 839 902 beschriebenen Verfahren wurde unter Verwendung kationischer Monomere eine 50 Gew.-%ige wäßrige Dispersion kationischer Mikrokapseln hergestellt. Die Kapseln wurden mit Paraffinöl gefüllt. Sie wiesen einen durchschnittlichen Durchmesser von 2,2 µm auf. Anschließend wurde daraus durch Verdünnen mit Wasser eine 2 Gew.-%ige Dispersion hergestellt. Die, wie eingangs von Beispiel 2 beschrieben, vorbehandelten Haarsträhnen wurden 15 sec. in diese Lösung eingetaucht und danach 1 min unter fließendem Wasser (1l/min x Strähne, 38°C) gespült. Anschließend wurden die Haare bei konstanter Luftfeuchtigkeit 16 Std. getrocknet.

Der Nachweis der Kapseln auf der Haaroberfläche erfolgte wiederum mikroskopisch. Es konnten auf der Haaroberfläche anhaftende Kapseln nachgewiesen werden.

Beispiel 2.2.2 Aufziehen aus einer Haarspülung

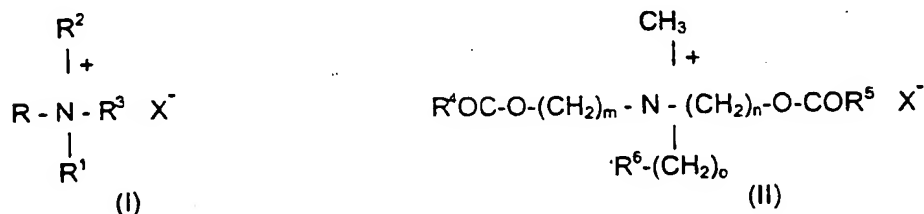
In 100 g der Basis-Haarspülung, welche in Beispiel 2.1.2 beschrieben ist, wurden 2,0 g einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Dispersion der in Beispiel 2.2.1 beschriebenen Kapseln eingearbeitet. 1g der erhaltenen Formulierung wurde auf 1g Haar aufgetragen, und 5 min einwirken gelassen. Anschließend wurden die Haare 1 min unter fließendem Wasser (1l/min x Strähne, 38°C) ausgespült und 16 Std. bei konstanter Luftfeuchtigkeit getrocknet.

Der Nachweis der Kapseln auf der Haaroberfläche erfolgte wiederum mikroskopisch. Es konnten auf der Haaroberfläche anhaftende Kapseln nachgewiesen werden.

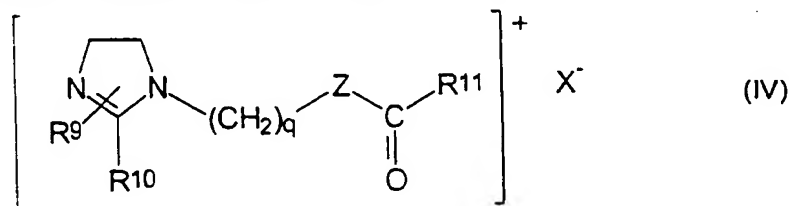
Patentansprüche

1. Kapsel im Mikro- oder Nanogrößenbereich, deren Oberfläche kationische Ladungen aufweist.
2. Kapsel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie aus einem Kern und einem den Kern umgebendes Wandmaterial aufgebaut ist.
3. Kapsel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie kompakt ist oder der Kern keine aktive Komponente enthält.
4. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie eine Teilchengröße von 10 nm bis 1000 µm aufweist.
5. Kapsel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie eine Teilchengröße von 1 bis 60 µm, vorzugsweise 1,5 bis 40 µm und insbesondere 2 bis 30 µm aufweisen.
6. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Massenverhältnis Kern:Wand zwischen 99,9:0,1 und 2:1, vorzugsweise zwischen 95:5 und 70:30 und insbesondere zwischen 90:10 und 75:25 liegt.
7. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Freisetzung des Kernmaterials mittels thermischer Energie oder durch Druck erfolgt.
8. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Freisetzung des Kernmaterials mittels pH-Sprung oder Osmose erfolgt.
9. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Freisetzung des Kernmaterials beim oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche, insbesondere auf das Textil erfolgt.

10. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche ganz oder teilweise aus einem kationischen Polymer besteht oder mit einer kationischen Verbindung beschichtet ist.
11. Kapsel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Verbindungen ausgewählt sind aus quaternären Ammoniumverbindungen der Formeln (I) und (II),

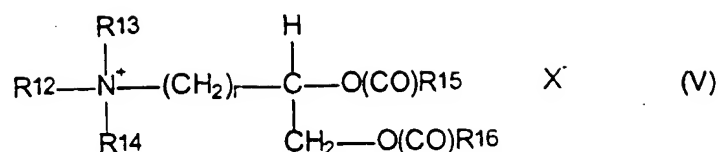


wobei R und R¹ für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R² für einen gesättigten C₁-C₄ Alkyl- oder -Hydroxyalkylrest steht, R³ entweder gleich R, R¹ oder R² oder ein aromatischer Rest ist und COR⁴ und COR⁵ jeweils für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht sowie R⁶ für H oder OH steht, wobei m, n und o jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben können und X entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation ist, quaternären Imidazoliniumverbindungen der Formel (IV)



wobei R⁹ für H oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R¹⁰ alternativ auch für O(CO)R²⁰ stehen kann, wobei R²⁰ einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und X⁻ ein Anion ist. q kann ganzzahlige Werte zwischen 1 und 4 annehmen,

quaternären Verbindungen der Formel (V)



wobei R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für eine C_{1-4} Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht, R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig ausgewählt eine C_{6-26} -Alkylgruppe darstellt und r eine Zahl zwischen 0 und 5 ist,

kurzkettigen, wasserlöslichen, quaternären Ammoniumverbindungen, wie Trihydroxyethylmethylammonium-methosulfat oder die Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloriden und Trialkylmethylammoniumchloriden, protonierten Alkylaminverbindungen, quaternisierten Proteinhydrolysate, Polyquaternium-Polymeren, kationischen quaternären Zuckerderivaten, Copolymeren von PVP und Dimethylaminomethacrylat, Copolymeren von Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon, Aminosilicon-polymeren und -copolymeren, polyquaternierten Polymeren, kationischen Biopolymeren auf Chitinbasis, kationischen Silikonölen, Alkylamidoaminen, quaternären Esterverbindungen.

12. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Kapselmateriale ausgewählt ist aus natürlichen oder synthetischen Polymeren, insbesondere polymeren Polysacchariden, wie Agarose oder Cellulose, Stärke, Chitin, Chitosan, Proteinen, wie Gelatine, Gummi arabicum, Ethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Celluloseacetaten, Polyamiden, Polycyanacrylaten, Polylactiden, Polyglycoliden, Polyanilin, Polypyrrol, Polyvinylpyrrolidon, Polystyrol, Polyvinylalkohol, Copolymeren aus Polystyrol und Maleinsäureanhydrid, Epoxidharzen, Polyethylenimin, Copolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat, Polyacrylaten und Polymethacrylaten, Polycarbonaten, Polyestern, Silikon, Gemischen aus Gelatine und Wasserglas, Gelatine und Polyphosphat, Celluloseacetat und Phthalat, Gelatine und Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, Celluloseacetatbutyrat sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden, die kationische Gruppen aufweisen können.
13. Kapsel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Kernmaterialien Duftstoffe, pflegende Komponenten, Vitamine und Provitamine, wie Vitamin A, Vitamin C, Vitamin E (α -Tocopherol) und andere Tocopherole, Vit-

amin F (Polyen-Fettsäuren), Panthenol (Provitamin B5), Betakarotin (Provitamin A) und deren Derivate, Pflanzenextrakte, Biopolymere, Antischuppenmittel, UV-Schutzmittel, Emollients (kosmetische Öle), Silikonöle, Conditioner, Glycerin, Polymere für Festigungseffekte beim Haar, kationische Polymere, Komponenten zur Textilausrüstung und -veredelung, wie Imprägniermittel, Appretur, Avivagemittel, Komponenten für die Pflegeleichtausrüstung, Griffvarioren und Soil-Release-Ausrüstung, Antistatika, antimikrobielle und fungizide Mittel eingesetzt werden werden.

14. Verwendung von Kapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Wasch- oder Reinigungsmitteln, Mitteln zur Reinigung und/oder Pflege der Haut, Mitteln zur Reinigung und/oder Pflege der Haare.
15. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend übliche Inhaltsstoffe sowie Kapseln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
16. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen oder zum Spülen von Geschirr ist.
17. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein Mittel zur Textilbehandlung, insbesondere ein Universalwaschmittel, Feinwaschmittel, Textilverbehandlungsmittel, Fleckenbehandlungsmittel, Nachbehandlungsmittel, wie ein Weichspüler, zur Polsterreinigung oder Teppichreinigung ist.
18. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Kombinationsprodukt ist, das Komponenten für die Textilreinigung und Komponenten für die Textilpflege in Form von Mikro- und/oder Nanokapseln enthält.
19. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in flüssiger bis gelförmiger oder fester Form vorliegt.
20. Mittel zur Pflege und/oder Reinigung der Haut, das übliche in solchen Mitteln enthaltene Komponenten und Kapseln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 enthält.

21. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es flüssige und stückförmige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, Körpercremes und Lotionen, Bräunungsmittel, Gesichtscremes, Augenpflegemittel, Gesichtswasser und auch die Produkte der dekorativen Kosmetik, wie Lippenstifte und Lip-Gloss, Make-up und Gesichtspuder, Wimperntusche, Eyeliner, Kajalstifte, Lidschattenpräparate, Nagelpflegemittel, usw. sind.
22. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kombinationsprodukt ist, das Komponenten mit reinigender Wirkung und Mikro- und/oder Nanokapseln mit Wirkstoffen mit rückfettenden und/oder pflegenden Eigenschaften als Kernmaterial enthält.
23. Mittel zur Reinigung und/oder Pflege von Haaren, enthaltend übliche Inhaltsstoffe sowie Kapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
24. Mittel nach Anspruch 23, durch gekennzeichnet, daß es ein Haarshampoo, Haarpflegemittel wie Frisiercreme, -lotion und gel, Haarfestiger, Haarspray, Haarpomade, Haarspülung und Kurpackung, Haarverformungsmittel, Haarfärbemittel und Blondiermittel ist.
25. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kombinationsprodukt ist, das eine oder mehrere reinigende Komponenten und Mikro- und/oder Nanokapseln mit pflegenden Substanzen als Kapselmaterial enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J13/02 A61K7/00 C11D17/00 D06M23/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J A61K C11D D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199140 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 1991-291888 XP002170527 & JP 03 193979 A (UNITIKA LTD), 23 August 1991 (1991-08-23) abstract ---	1-7,9, 10,12-25
X	US 5 518 856 A (TSUDA MASASHI) 21 May 1996 (1996-05-21) the whole document ---	1-11
X	EP 0 771 566 A (UNIV SANTIAGO COMPOSTELA) 7 May 1997 (1997-05-07) page 3, line 2 -page 3, line 35; examples 1-3 --- -/--	1-10,12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2001

Date of mailing of the international search report

09/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willsher, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 01/01887

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 753 264 A (ROSEN YULIA ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) column 4, line 50 -column 4, line 67 column 9, line 59 -column 10, line 55; claim 2 -----	1-10,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01887

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 3193979 A	23-08-1991	NONE	
US 5518856 A	21-05-1996	JP 2884823 B	19-04-1999
		JP 4358152 A	11-12-1992
		JP 4358153 A	11-12-1992
EP 0771566 A	07-05-1997	ES 2093562 A	16-12-1996
		US 5843509 A	01-12-1998
		CA 2195881 A	28-11-1996
		WO 9637232 A	28-11-1996
US 5753264 A	19-05-1998	US 5518736 A	21-05-1996
		AU 2573795 A	19-01-1996
		EP 0772434 A	14-05-1997
		WO 9600056 A	04-01-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 01/01887

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J13/02 A61K7/00 C11D17/00 D06M23/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J A61K C11D D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199140 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 1991-291888 XP002170527 & JP 03 193979 A (UNITIKA LTD), 23. August 1991 (1991-08-23) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	<p>1-7,9, 10,12-25</p>
X	<p>US 5 518 856 A (TSUDA MASASHI) 21. Mai 1996 (1996-05-21) das ganze Dokument</p> <p>---</p>	<p>1-11</p>
X	<p>EP 0 771 566 A (UNIV SANTIAGO COMPOSTELA) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Seite 3, Zeile 2 -Seite 3, Zeile 35; Beispiele 1-3</p> <p>---</p>	<p>1-10,12</p>
	<p>---</p> <p>-/--</p>	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

S Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willsher, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 753 264 A (ROSEN YULIA ET AL) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Spalte 4, Zeile 50 - Spalte 4, Zeile 67 Spalte 9, Zeile 59 - Spalte 10, Zeile 55; Anspruch 2 -----	1-10,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 01/01887

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 3193979 A	23-08-1991	KEINE	
US 5518856 A	21-05-1996	JP 2884823 B	19-04-1999
		JP 4358152 A	11-12-1992
		JP 4358153 A	11-12-1992
EP 0771566 A	07-05-1997	ES 2093562 A	16-12-1996
		US 5843509 A	01-12-1998
		CA 2195881 A	28-11-1996
		WO 9637232 A	28-11-1996
US 5753264 A	19-05-1998	US 5518736 A	21-05-1996
		AU 2573795 A	19-01-1996
		EP 0772434 A	14-05-1997
		WO 9600056 A	04-01-1996